

BEST AVAILABLE COPY

KOREAN PATENT ABSTRACT (KR)

Patent Laid-Open Gazette

(51) IPC Code: H01M 8/02

(11) Publication No.: P2002-0077673 (43) Publication Date: 12 October 2002

(21) Application No.: 10-2002-7009175 (22) Application Date: 16 July 2002

(86) International Application No.: PCT/IL2001/00055

(86) International Filing Date: 18 January 2001

(87) International Publication No.: WO 2001/54216

(87) International Publication Date: 26 July 2001

(81) Designated States

NATIONAL: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CR CU
CZ DE DK DM DZ EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP
KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT
RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW

ARIPO patent: GH GM KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG ZW

Eurasian patent: AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM

European patent: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR

OAPI patent: BF BJ CF CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG

(30) Priority Data: 09/484,267 (18.01.2000) US

09/604,297 (26.06.2000) US

(71) Applicant:

Ramot University Authority For Applied Research And Industrial Development, Ltd.
P.O.Box 39296, 61392 Tel Aviv, Israel

(72) Inventor:

PELED EMANUEL; DUVDEVANI TAIR; MELMAN AVI; AHARON ADI

(54) Title of the Invention:

Fuel Cell with Proton Conducting Membrane

Abstract:

The present invention provides improved, low-cost fuel cells having reduced fuel crossover, reduced sensitivity to metal ion impurities and ability to operate under a broad range of temperatures. The invention further provides improved methods for catalyst preparation and a new integrated flow field system for use in H₂/O₂ fuel cells.

특2002-0077673

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷

H01M 8/02

(11) 공개번호 특2002-0077673

(43) 공개일자 2002년10월12일

(21) 출원번호 10-2002-7009175
(22) 출원일자 2002년07월16일
번역문제출일자 2002년07월16일
(86) 국제출원번호 PCT/IL2001/00055 (87) 국제공개번호 WO 2001/54216
(86) 국제출원출원일자 2001년01월18일 (87) 국제공개일자 2001년07월26일
(81) 지정국
국내특허 : 아랍에미리트 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 도미니카 연방 그레나다 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 인도네시아 인도 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 모로코 탄자니아 남아프리카 유고슬라비아 짐바브웨 에스토니아 스페인 핀란드 영국 코스타리카 가나 감비아 크로아티아 시에라리온 안티구아바부다 알제리 벨리즈 모잠비크 미국 AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 시에라리온 가나 감비아 짐바브웨 탄자니아 모잠비크
EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄
EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스 터키
OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비소

(30) 우선권주장 09/484,267 2000년01월18일 미국 (US)
09/604,297 2000년06월26일 미국 (US)
(71) 출원인 라모트 유니버시티 오소리티 퍼 어플라이드 리서치 앤드 인더스트리얼 디벨로프먼트 엘티디.
P.O박스 39296, 61392 텔아비브, 이스라엘
(72) 발명자 펠레드,에마뉴엘
이스라엘405000이븐예후다하노트스트리트25
듀브데바니,테어
이스라엘52233라맛간카멜리스트리트19
엘만,아비
이스라엘58362홀론크도세이카하르스트리트30
아하론,아디
이스라엘46325헤르즐리아하하가나스트리트57
(74) 대리인 장수길, 김영

심사청구 : 없음

(54) 양성자 전도성 막을 갖는 연료 전지

요약

본 발명은 연료 크로스오버 감소, 금속 미온 불순물에 대한 감도 감소 및 광범위의 온도 하에서 작동할 수 있는 능력을 갖는 개선된 저비용 연료 전지를 제공한다. 본 발명은 추가로 개선된 촉매 제조 방법 및 H₂/O₂ 연료 전지에 사용하기 위한 신규의 통합 유동장 시스템을 제공한다.

색인어

연료 전지, 양성자 전도성 막, 나노입자, 크로스오버 전류, 혼합형 전원.

명세서

기술분야

본 발명은 연속적인 방법으로 연료 산화 반응으로 얻어진 화학 에너지를 직접 전기 에너지로 전환시키는 전지에 관한 것이다.

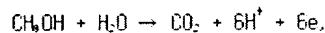
배경기술

연료 전지는 종종 연속 작동 배터리 또는 전기화학 기관으로 설명된다. 연료 전지는 연료 및 산소(또는 공기)의 외부 공급을 이용하여 연료 및 산소 공급이 유지되는 한 연속적으로 전력을 생성시킨다.

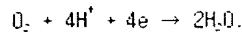
가장 전통적인 연료 전지는 양극에서 수소가 산화되어 H_2O 를 형성하고 음극에서 산소가 물로 환원되는, 직접 또는 간접 타입의 H_2/O_2 연료 전지이다. 직접 타입에서는, 수소 및 산소가 그 자체로 사용되고, 연료는 독립적인 기계설비에서 생성된다. 간접 타입은 수소 발생 유닛을 사용하는데, 이것은 광범위한 각종 연료를 원료로서 사용할 수 있다.

다른 타입의 연료 전지는 유기 연료 전지이다. 직접 산화 전지에서는, 메탄올, 포름알데히드 또는 포름산과 같은 유기 연료의 수용액이 임의의 선택 화학적 개질없이 직접 연료 전지 내로 공급되며, 양극에서 연료가 산화되고 음극에서 산소가 물로 환원된다.

상기한 연료 전지의 주요한 구별되는 특징은 사용된 전해질에 있다. 나사(NASA)의 젯 프리펄전 라보레이토리(Jet Propulsion Laboratory)(JPL)는 고체 막 전해질을 사용하는 직접 액체 공급 전지를 개발하였다. JPL 연료 전지의 상세한 설명은 예를 들면 미국 특허 제5,599,638호 및 제5,773,162호에서 찾아볼 수 있다. 이들 연료 전지는 임의의 산 전해질 없이 작동되며, 양성자 교환 물질, 특히 나피온(Nafion)(등록상표)(듀폰(Du Pont) 제조)으로부터 제조된 고체 전해질 막을 포함한다. 메탄올이 연료로 사용될 때, 양극에서의 메탄올의 전기-산화반응은 하기 화학식으로 나타낼 수 있고,



음극에서의 산소의 전기-환원반응은 하기 화학식으로 나타낼 수 있다.



양극에서 생성된 양성자는 전해질 막을 가로질러 직접 음극으로 수송된다. 외부 부하를 통한 전자 및 전지를 통한 이온의 흐름에 의해 전류의 흐름이 지속된다.

<발명의 요약>

실제 적용을 위한 연료 전지 개발에서의 도전은 허용되는 수명 및 성능을 갖는 저비용 성분들의 사용을 통해 경제적인 면을 개선시키는 것이다.

따라서, 본 발명은 그의 제1 면에서 양극과 이 양극에 연료를 제공하기 위한 수단을 포함하는 양극실, 음극과 이 음극에 산소를 제공하기 위한 수단을 포함하는 음극실, 및 상기 음극과 양극 사이에 배치된 고체 전해질 막을 포함하며,

이 때 상기 고체 전해질 막은

- (i) 양호한 산 흡수능을 갖고, 나노크기 입자를 포함하는 전기 비전도성 무기 분말 5 내지 60 부피%, 바람직하게는 8 내지 30 부피%,
- (ii) 산 또는 수성 산 용액 10 내지 90 부피%, 바람직하게는 30 내지 80 부피%, 및
- (iii) 상기 산, 산소 및 상기 연료와 화학적으로 혼화성인 중합체 결합체 5 내지 50 부피%, 바람직하게는 12 내지 40 부피%

를 포함하는 것인, 직경이 30 nm보다 작은 기공을 갖는 양성자 전도성 막인 연료 전지를 제공한다.

전혀적으로, 사용된 연료가 유기 연료일 때에는 연료 수용액으로 제공된다.

본 발명의 연료 전지에 사용된 고체 양성자 전도성 막은 국제 특허 출원 0099/44245호에 설명되어 있다. 이들 막에 사용된 중합체 결합체는 폴리(비닐리덴플루오라이드), 폴리(비닐리덴플루오라이드)헥사플루오로프로필렌, 폴리(테트라플루오로에틸렌), 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리(아크릴아미드), 폴리(비닐클로라이드), 마크로로니트릴, 폴리(비닐플루오라이드), 케(Kei) F(등록상표) 및 이들의 임의의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

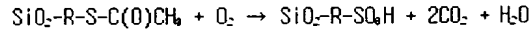
고체 양성자 전도성 막을 제조하는데 사용된 무기 나노크기 분말은 SiO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , 및 Ti , Al , B 및 Zr 의 수산화물 및 옥사-수산화물, 및 이들의 임의의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

상기한 바와 같이, 본 발명의 연료 전지에 사용된 양성자 전도성 막은 특히 산을 포함한다. 대표적으로, 막 기공의 직경은 30 nm보다, 바람직하게는 3 nm보다, 더욱 바람직하게는 1.5 nm보다 더 작다. 예를 들면, 산이 유리 형태로 존재하지 않는 미국 특허 제5,599,638호에 기재된 고체 전해질 막과 대조적으로, 본 발명의 연료 전지에 사용된 고체 전해질 막은 막의 기공 중에 트랩핑된 유리 산 분자를 함유한다. 발

법으로는, 무기 분말에 결합된 산 분자를 함유할 수 있다.

따라서, 상기 PCM은 상기한 적절한 중합체 결합제로 결합된 실리카 분말, 바람직하게는 나노분말, 및 실리카에 화학적으로 결합된 산 분자로 된 매트릭스를 포함하고, 따라서 산을 연료 용액 내로 삼입시켜야 할 필요를 없애거나 감소시킨다. 다른 나노분말들이 유사한 방식으로 사용될 수 있다. 이러한 선택사항에 따라, 산, 바람직하게는 술폰산이 직접적으로 또는 $-(CH_2)_n-$, $-(CF_2)_n-$, $-(CF_2CH_2)_n-$ (여기서, n 은 1 내지 10의 정수이고, n 은 1 내지 5의 정수임), 퍼플루오로아릴, 폴리퍼플루오로아릴, 퍼플루오로스티렌, 폴리퍼플루오로스티렌 및 수소 또는 불소 원자의 최대 50%가 염소 원자로 치환된 유사한 세그먼트들로부터 선택되는 유기 세그먼트 R를 통해 무기 나노분말에 화학적으로 결합된다.

실리카에 결합된 술폰산기를 형성시키는 비제한적인 방법이 하기된다: 나노 크기의 실리카 분말을 순수한 물 중에서 2 시간 동안 비등시켜 분말 표면에 애기가 풍부하도록 한다. 이어서, 수화된 분말을 타입 $CH_3COSR-Si(OC_2H_5)_3$ 또는 $CH_3COSR-SiCl_3$ (여기서, R은 상기한 유기 세그먼트들 중의 하나임)의 클로로, 메톡시 또는 알콕시 유기 할 실란의 용액 중에 침지시킨다. 실란은 실리카 분말의 표면 애기와 반응하여 유기 할 실란의 최대 1의 단일층을 형성한다. 그다음 분말은 공기에 의해 산화되어 티오아세테이트기가 술폰산기로 전환된다. 이 단계는 하기 반응식으로 설명된다:



얻어진 화학적으로 결합된 술폰산은 90 °C에서 강산 중에 안정하고, 따라서 연료 전지 분야용 PCM의 제조에 원래의 SiO_2 대신에 사용될 수 있다.

양극 및 음극은 촉매층 및 임의적으로 다공질 지지층도 또한 포함한다. 양극에 사용된 바람직한 촉매는 예를 들면 나노 크기 백금-루테튬 분말인 반면, 음극에 사용된 바람직한 촉매는 예를 들면 나노 크기 백금 분말 및 이들의 비 귀금속, 예를 들면 Ni, Co 및 Fe와의 합금이다. 상기 합금에서 백금과 금속 사이의 비 (Pt:M 원자비)는 약 1:3 내지 약 3:1이다.

2개의 극 모두에서의 촉매와 및 전지 하드웨어와 혼화성인 매우 다양한 저증기압 산이 본 발명에 따라 사용될 수 있다.

지지층은 바람직하게는 탄소로 이루어진다. 이 층은 다공질이고 지지체로 사용되는 동시에 그 자체가 막에 연결되는, 촉매 분말과 하우징 사이의 전기 접촉을 만드는데 사용된다.

연료를 양극을 지나게 순환시키는 수단 및 산소 또는 공기를 음극을 지나게, 유동시키는 수단은 또한 양극면으로부터 이산화탄소, 사용되지 않은 연료 및 물을 회출하기 위한 수단 및 음극면으로부터 사용되지 않은 산소 및 물을 회출하기 위한 수단도 포함한다.

현행 기술의 연료 전지에 비하여 본 발명에 따른 연료 전지의 한 가지 이점은 용이하게 습윤되는 막을 사용한다는 것이다. 따라서, 예를 들면, 중합체 전해질 막 연료 전지의 최적 성능을 얻는데 있어서 중요한 도전들 중 하나는 미오노머 막 구조물의 효과적인 수화를 얻는 것이다. 고 설명하는 윌슨(Wilson)의 미국 특허 제5,952,119호로부터 명백해지는 현행 기술의 연료 전지에서의 막 함습을 위한 특수 수단을 개발할 필요가 없다. 윌슨은 액체 물을 막으로 흡상시키기 위하여 친수성 흡상을 적용함으로써 이러한 문제의 해결을 제안한다. 본 발명의 연료 전지는 습윤 장애를 나타내지 않기 때문에, 상기 흡상이 필요하지 않아서, 전지 구성이 단순화된다.

본 발명의 한 실시태양에 따라, 본 발명의 연료 전지는, 두 세트의 통합 유로가 음극실에 또는 양극실에 조각되어 있는 H₂O₂ 연료 전지이다. 이 실시태양의 한 세트의 유로에서는 반응 기체가 흐르고, 나머지에서는 전해질이 순환된다.

본 발명의 또 다른 면에 따라,

(a) 0.6 내지 1.3V의 역 전압에서 T의 기간 동안 전지를 작동시키는 단계

를 포함하는 직접 산화 연료 전지를 재상태조정(reconditioning)시키는 방법이 제공된다.

바람직하게는, 기간 T는 1 내지 100분이다. 전지가 노화될수록 또는 보다 높은 양의 불순물이 있을수록 보다 긴 기간 T가 바람직하다.

바람직하게는, 전압은 0.6 내지 1.3 V이다.

본 발명자들은 이 재상태조정 과정을 연료 전지의 3500 시간의 작동 기간 동안에 매 회 1 내지 30분 동안 10회 적용하였고, 50 내지 100 mV의 전지 전압의 개선을 얻었다.

본 발명은 또한 나노크기 무기 분말의 표면 상에 핵형성 부위로 사용되는 최대 1의 촉매 단일층을 형성시키는 단계, 상기 제1 단일층의 상부에 1개 이상의 추가의 촉매층들을 형성시키는 단계 및 이어서 얻어진 입자들을 탄소 지지층에 및(또는) 양성자 전도성 막에 결합시키는 단계를 포함하는, 연료 전지에 사용하기 위한 촉매층의 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 다른 면에 따라, 본 발명에 따른 액체 공급 연료 전지, DC 대 DC 변환기 및 재충전가능한 배터리를 포함하는 혼합형 전원이 제공된다.

본 발명의 다른 면에 따라, 물 또는 연료 용액 레벨 센서 및 음극 구획실 중에 놓여진 공기 또는 산소 압력 조절 유닛을 포함하는, 연료 전지 내에서 음극면으로부터 양극면으로의 물 반송률을 조절하기 위한 장치, 및 상기 장치를 포함하는 연료 전지가 제공된다.

본 발명의 다른 면에 따라,

(a) 물 또는 연료 탱크 중의 물 또는 연료 레벨을 감지하는 단계, 및

(b) 단계 (a)에서 감지된 물 또는 연료 용액의 레벨이 감소될 때 음극실 내의 공기 또는 산소 기체 압력이 증가하도록 조절하는 단계

를 포함하는, 양극과 이 양극에 연료를 제공하기 위한 연료 탱크가 있는 양극실, 음극과 이 음극에 주어진 압력의 산소를 제공하기 위한 수단이 있는 음극실, 상기 음극과 상기 양극 사이에 배치된 고체 전해질 막, 물 또는 연료 용액용 탱크, 공기 또는 산소 압력 조절 유닛, 상기 연료 탱크 중의 연료 용액 레벨을 감지하기 위한 센서 및 상기 물 또는 연료의 레벨에 따라 상기 압력을 조절하기 위한 수단을 갖는 연료 전지 내의 크로스오버 전류 감소 방법이 제공된다.

본 발명의 다른 면에 따라, 연료 용액 탱크가 직접 양극실에 부착되어 있고, 연료 농도가 1% 내지 40% (w/w)이며, 탱크 부피(ml 단위)와 전극 면적(cm^2 단위) 사이의 비가 3:1 내지 30:1인, 낮은 크로스오버 전류 밀도를 갖는 무펌프식 (pump free) 직접 산화 연료 전지가 제공된다.

본 발명의 다른 면에 따라,

(a) 양극, 연료 유입구 및 기체 유출구를 갖는 양극실,

(b) 음극 및 산소 또는 공기 유입구를 갖는 음극실,

(c) 양극과 음극 사이에 배치된 전해질 막, 및

(d) 양극실에 연결된 연료 탱크

를 가지며,

이 때 i) 상기 연료 탱크는 이동가능한 차단층에 의해 2개의 부분으로 나뉘어져서, 연료 또는 연료 용액을 함유할 수 있는 상기 연료 탱크의 제1 부분이 양극실에 연결되어 있고, 상기 연료 탱크의 제2 부분은 대기압보다 큰 압력을 갖는 기체를 보유하거나 또는 폐쇄가능한 기체 유입구를 가지고,

ii) 상기 기체 유입구는 기체 투과성 소수성 매트릭스로 폐쇄되고, 상기 차단층은 연료 전지 배향과는 무관하게 연료 또는 연료 용액을 연료 탱크로부터 양극실로 보낼 수 있는 것인, 배향 독립식 직접 산화 연료 전지 시스템이 제공된다.

도면의 간단한 설명

본 발명을 이해하고, 실제로 어떻게 수행될 수 있는지를 보여주기 위하여, 이제 몇몇 실시태양들을 첨부하는 도면을 참고로 하여, 단지 비제한적인 실시예를 통해 설명하고자 한다.

도 1은 다전지 연료 시스템의 개략도를 나타낸다.

도 2는 수소/산소 연료 전지에 사용된 통합 기체-산 용액 유동장 시스템을 나타낸다.

도 3은 상이한 메탄올 농도에서의 분극 곡선을 예시하는 그래프를 나타낸다.

도 4는 상이한 산에 대한 분극 곡선을 예시하는 그래프를 나타낸다.

도 5는 분극 곡선에 미치는 첨가제의 영향을 예시하는 그래프를 나타낸다.

도 6은 PCM의 기공 크기와 열압 프레스기 온도 사이의 관계를 예시하는 그래프를 나타낸다.

도 7은 3개의 연속적인 분극 곡선(65 °C에서 3M H_2SO_4 + 1M MeOH)을 예시하는 그래프를 나타낸다.

도 8은 통합 기체-산 유동장을 갖는 H_2/O_2 연료 전지의 개략도를 나타낸다.

도 9는 H_2/O_2 연료 전지에 대한 분극 곡선(25 °C, 1 psi H_2 및 O_2 압력)을 예시하는 그래프를 나타낸다.

도 10은 3M 황산 중의 1M MeOH의 용액으로 작동하는 전지의 분극 곡선을 예시하는 그래프를 나타낸다.

도 11은 일차 배터리로서 작동하는 연료 전지의 개략도를 나타낸다.

도 12는 본 발명의 바람직한 실시태양에 따라 구성된 고체 중합체 막을 갖는 개선된 고체 공급 유기 연료 전지의 개략도를 제공한다.

도 13은 본 발명의 한 실시태양에 따른 배향 독립식 혼합형 전원의 개략도이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 몇몇 실시태양이 설명되며, 도면을 참고로 하여 구체화된다.

본 발명의 한 면에 따라, 개선된 연료 전지가 제공된다. 본 발명에 의해 개선되는 연료 전지는 양극과 이 양극에 연료를 제공하기 위한 수단을 포함하는 양극실, 음극과 이 음극에 산소를 제공하기 위한 수단을 포함하는 음극실, 및 상기 음극과 양극 사이에 배치된 고체 전해질 막을 포함한다. 상기 연료 전지 및 이들의 작동 방식은 당 업계에 공지되어 있다. 본 발명은 직경이 30 nm보다 작은 기공을 갖고,

(i) 양호한 산 흡수능을 갖고, 나노크기 입자를 포함하는 전기 비전도성 무기 분말 5 내지 60 부피%, 바람직하게는 8 내지 30 부피%,

(ii) 산 또는 수성 산 용액 10 내지 90 부피%, 바람직하게는 30 내지 80 부피%, 및

(iii) 상기 산, 산소 및 상기 연료와 화학적으로 혼화성인 중합체 결합체 5 내지 50 부피%, 바람직하게는 12 내지 40 부피%

를 포함하는 양성자 전도성 막을 전해질 막으로서 적용함으로써 선행 기술의 연료 전지를 개선시키고자 한다.

양극, 음극 및 고체 전해질 막은 대표적으로는 열간 압축되어 단일 구조 유닛을 형성한다. 이 전지에 의해 사용되는 연료는 예를 들면 순수한 유기 액체 연료, 유기 연료의 수용액, 산 및 유기 연료를 포함하는 수용액, 또는 기체일 수 있다. 2개의 전극 모두에서의 촉매와 및 전지 하드웨어와 혼합성인 매우 다양한 저증기압 산이 산-연료 용액 중에 사용될 수 있다. 상기 산의 비제한적인 예는 알킬 술폰산, 폴리플루오로올레핀 술폰산, 퍼플루오로올레핀 술폰산, 아릴 술폰산, 폴리플루오로아릴 술폰산, 예를 들면 폴리플루오로벤젠, 폴리플루오로톨루엔 또는 폴리플루오로스티렌 술폰산, 퍼플루오로아릴 술폰산, 예를 들면 퍼플루오로벤젠, 퍼플루오로톨루엔 또는 퍼플루오로스티렌 술폰산, 및 수소 또는 불소 원자의 최대 50%가 염소 원자로 치환된 유사산, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, 벤질술폰산, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$, $\text{H}_2\text{S}(\text{CF}_2\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$, $\text{H}_2\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ (여기서, n 은 0 내지 9의 값을 갖는 정수임), 나피온(등록상표) 이오노머, 인산, 황산, 술파산 및 이들의 혼합물이다.

본 발명에 따라, 산-연료 용액에 수용성 촉매, 예를 들면 니켈, 코발트 또는 철의 마크로시클릭 착체를 첨가할 수 있다. 상기 착체는 연료의 산화 및(또는) 산소의 환원을 촉진시킬 수 있다. 고체 전해질 막은 대표적인 직경이 30 nm 미만, 바람직하게는 3 nm 미만, 더욱 바람직하게는 1.5 nm 미만인 기공을 갖는 양성자 전도성 막(PCM)이다. 막은 나노크기 입자들의 무기 분말, 산 또는 수성 산 용액 및 중합체 결합제를 포함한다. 무기 분말은 전기적으로 비전도성이고, 양호한 산 흡수능을 갖고, 막 부피의 5% 내지 60%, 바람직하게는 8% 내지 30%를 구성한다. 산 또는 수성 산 용액은 막 부피의 10% 내지 90%, 바람직하게는 30% 내지 80%를 구성한다. 막(6)의 산은 연료-산 용액의 것이다. 중합체 결합제는 막의 5-50%, 바람직하게는 12 내지 40%를 구성하고, 막의 산과, 산소와 및 전지 중에 사용된 연료와 화학적으로 혼합성이다.

현행 기술의 나피온(등록상표) 막과 비교하여, 본 발명의 연료 전지에 사용된 PCM이 메탄올과 다른 연료에 대하여 보다 양호한 전도도 및 보다 낮은 크로스오버를 갖는다는 것을 아래에서 보다 상세하게 나타낸다. 또한 본 발명의 PCM이 중금속 불순물에 의해 영향을 받지 않으며 100 °C보다 높거나 또는 0 °C보다 더 낮은 온도에서 작동할 수 있다는 점에서 나피온(등록상표) PCM에 비하여 이점을 갖는다는 것도 보여준다. 게다가, 본 발명의 PCM의 비용은 나피온(등록상표)의 것보다 약 2배 정도 더 낮고, 따라서 전체 연료 전지의 가격을 낮추게 된다.

본 발명은 추가로 하기하는 연료 전지에서의 개선점들을 제공한다:

연료 전지 효율의 개선

이 부분에서 본 발명자들은 연료 전지의 효율을 개선시키기 위한 몇몇 기술을 설명한다. 이들 기술들은 본 발명의 연료 전지의 관찰 동안에 발명되었지만, 이들 중 몇몇은 또한 현행 기술의 연료 전지를 개선시키는 데 적용될 수도 있다.

당 업계에 공지되어 있는 바와 같이, 연료 전지 효율을 감소시키는 인자들 중의 하나는 연료 크로스오버, 즉 전해질 막을 통한 연료 분자의 음극실로의 바람직하지 못한 투과이고, 따라서 연료 전지의 작동 포텐셜을 저하시킨다. 크로스오버율은 고체 전해질 막을 통한 연료의 투과율에 비례하고, 농도 및 온도의 증가와 함께 증가하는 것으로 알려져 있다.

본 발명자들은 1.5 nm보다 작은 기공을 갖는 본 발명의 연료 전지를 사용하는 것이 크로스오버 전류를 감소시키는 한 방법임을 발견하였다. 예를 들면, 60 °C에서 1M 메탄올 용액에서의 나피온(등록상표) 117 막(3 내지 4 nm의 기공을 가짐)에 대한 크로스오버 전류 밀도는 140 mA/cm²인 반면, 본 발명에 사용된 PCM의 것(1.5 nm 미만의 기공을 가짐)은 65 °C에서 18.5-25 mA/cm² 및 75 °C에서 31.8 mA/cm²이다.

게다가, 본 발명자들은 기공 크기 직경 및 기공의 넥(neck) 직경과 같은 막 특성을 변화시킴으로써, 전도도에는 미미한 효과를 미치면서 액체 연료에 대한 고체 전해질 막의 투과율이 추가로 감소될 수 있음을 발견하였다. 이러한 변화는 이들 기공을 양성자 전도성 막으로 채우거나 또는 염을 연료 산 용액에 첨가함으로써 달성될 수 있다. 그러므로, 본 발명의 바람직한 실시태양에서는, 고체 전해질 막이 양성자 전도성 물질로 부분적으로 채워진 기공을 갖는다. 본 발명의 다른 바람직한 실시태양은 염을 추가로 포함하는 고체 전해질 막을 갖는다. 다른 PCM, 예를 들면 나피온(등록상표)도 또한 그들의 기공을 양성자 전도성 물질로 부분적으로 채움으로써 이점을 얻을 수도 있다. 또한, PCM의 기공을 Na_2SiO_3 용액으로 채우고, 황산 중에서 규산염을 가수분해시켜 기공 중에 수화된 실리카 또는 규산의 나노 입자들을 형성시킴으로써 연료 크로스오버가 추가로 감소될 수 있음을 발견하였다. 별법으로는, 이러한 효과는 또한 기공을 폴리헤테로산(polyheteroacid), 예를 들면 $\text{H}_4\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ 또는 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 으로 채우고, 바람직하게는 PCM을 열간 압축시켜 기공의 넥 크기를 감소시키고 산을 기공 중에 가두어 넣음으로써 달성될 수도 있다.

연료 크로스오버는 또한 연료의 농도를 저하시킴으로써, 또는 메탄올보다 큰 분자 크기를 갖는, 따라서 보다 작은 확산 계수를 갖는 연료를 선택함으로써 감소될 수 있다. 상기 공지된 연료의 예로는 메틸포르메이트, 메틸포르메이트, 디메톡시메탄, 트리메톡시메탄 및 트리옥산을 들 수 있다.

본 발명의 연료 전지 중의 메탄올의 크로스오버는 산성 연료 용액에 염, 예를 들면 수용성 유기 술폰산염, 예를 들면 포타슘 벤젠 술포네이트, 또는 아연, 알루미늄, 칼륨, 나트륨, 코발트, 망간, 니켈, 세슘 또는 마그네슘의 황산염을, 바람직하게는 수화물 형태로 첨가함으로써 추가로 감소될 수 있음을 발견하였다. 첨가되는 염의 대표적인 양은 1:10 내지 10:1의 산 대 염 몰 비를 제공하도록 하는 것이다. 바람직한 염은 양이온 및 음이온이 모두 전기화학 반응을 일으키기 쉽지 않은 것, 예를 들면 알칼리 금속, 알칼리 토 금속, 아연 및 알루미늄의 황산염이다. 본 발명의 이 면에 따라 사용되는 염을 선택하는데 있어서 다른 고려사항은 바람직한 염이 산소와, 촉매와 및 연료와 혼합성이며 하고, 건조시에 전자적으로 전도성인 전기를 형성하지 않아야 한다는 것이다. 이들은 바람직하게는 물의 강한 결합을 의미하는 높은 탈수 온도를 갖는다. 상기 수화물 및 이들의 분해 온도(활화 안)의 예는 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (280 °C).

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (86 °C), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (150 °C), $NiSO_4$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (96.8 °C), $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ (280 °C)이다. 알칼리 금속 황산염, 예를 들면 Cs_2SO_4 및 Na_2SO_4 는 높은 용해도를 갖고 수증기압을 감소시킨다. 따라서, 100 °C 이상에서 저압으로 연료 전지의 사용을 가능하게 한다. 황산염모늄은 높은 용해도를 갖지만, 서서히 분해될 수 있고, 따라서 저온에서 유용할 수도 있다. 염을 연료 용액에 첨가하는데 있어서의 다른 이점은 이를 중 열량이 승온에서 용융 수화물로서 기능하고 수증기압을 감소시키고, 따라서 100 °C보다 높은 온도에서 연료 전지의 작동을 가능하게 할 수 있다. 상기 승온에서의 작동은, 이를 온도에서는 스텝이 발생되어 열 및 전기의 동시생성을 가능하게 할 수 있고 보다 높은 에너지 전환 효율을 가져올 수 있기 때문에 유리할 수 있다. 또한, 높은 작동 온도에서, 연료 전지는 보다 높은 농도의 CO에 견딜 수 있고, 보다 작은 양의 값비싼 촉매가 필요하다. 그 중에서도 특히, 연료에 첨가되는 염과는 별개로, 물이 액체가 아닌 온도에서 작동시키는데 산성 연료 용액이 사용될 수 있게 하는, 연료 전지를 돕는 것도 또한 연료 용액 중에 함유되는 산이다. 예를 들면, 27% H_2SO_4 용액은 -27 °C에서 동결된다.

중금속에 대한 감도

상기한 바와 같이, 본 발명의 연료 전지에 사용된 PCM은 중금속 불순물에 영향받지 않는 반면에, 나피온은 중금속 불순물에 매우 민감하다. 예를 들면, 500 ppm 크롬은 나피온 기재 막의 전도도를 0.1 S/cm으로부터 0.013 S/cm으로 8배 감소시켰다(Warthesen and Shores Extended Abstract Vol. 33rd). 크롬과 같이 전도도에 대한 유사한 효과를 갖는 동일한 농도의 철은 본 발명에 사용된 PCM의 전도도에 상당히 영향을 미치지 않았다. 시험한 PCM은 결합제로서의 24%(V/V) PVDF(폴리비닐리덴 플루오라이드), 무기 나노분말로서의 16% SiO_2 및 60% 3M 황산으로 이루어졌다. 철 불순물 없이 측정된 전도도는 0.18 S/cm인 반면에, 500 ppm 황산철 존재하에 측정된 것은 0.17 S/cm이었다. 본 발명에 사용된 PCM의 이러한 특징은 비귀금속 또는 Fe, Ni 또는 Co와 같은 비귀금속(M)과의 Pt 합금으로 이루어진 촉매의 사용을 가능하게 하기 때문에 매우 중요하고 독특하다. Pt-M 합금은 산소 환원에 훨씬 더 양호한 촉매이고, 바람직한 비 Pt-M은 1:3 내지 3:1의 것을 발견하였다. 이들 결과도 또한 막의 전도도에 영향을 미치는 위험이 보다 적은 연료 전지 하드웨어 및 주변 서브시스템용 초합금 및 저부식 스테인레스 강 합금과 같은 금속의 사용을 가능하게 한다.

촉매층의 제조

공기(산소) 음극에 사용된 촉매는 일반적으로 Pt의 나노 입자(바람직하게는 2-5 nm)이거나 또는 메탄올 양극에 사용된 Pt 합금이 나노 크기(바람직하게는 5-10 nm) 입자의 Pt-Ru 합금이다. 그러나, 값비싼 귀금속 비용을 절감하기 위하여, 예를 들면 Ni, Fe 또는 Co와 같은 비귀금속 기재 합금을 사용하여 이들을 일반적인 전기화학 또는 화학 방법에 의해 필요한 귀금속 촉매로 피복시킬 수 있다. 상기 촉매층의 두께는 1 단위를 미만 내지 20 단위를 사이일 수 있다.

긴 작동 기간 후에, 촉매 입자와 지지하는 탄소 매트릭스 사이의 결합이 손실되어 연료 전지의 분해를 초래한다. 이를 고려하여, 본 발명에서는 나노 크기 촉매를 나노 크기 세라믹 분말에 결합시킨 후 이어서 얻어진 입자를 탄소 지지체 및 PCM에 결합할 것을 제안한다. 이를 수행하기 위한 양호한 방법은 공지되어 있고 상업적으로 입수할 수 있는 무전해 방법을 사용하는 것이다. 이 방법에 따라, 촉매 염($PtCl_4$, $RuCl_3$ 등과 같은)의 최대 1% 단일층이 제1 단계에서 분말을 소정량의 촉매 염을 함유하는 용액 중에 침지함으로써 나노 크기의 수화된 실리카 분말 상에 흡수된다. 이어서, 제2 단계에서, 적절한 양의 환원제, 예를 들면 포름알데히드, 메탄올, 포름산 또는 차아민산염이 적절한 pH 및 온도에서 첨가되어 세라믹 분말 표면에 결합된 촉매의 최대 1% 단일층을 형성한다. 이 단일층은 추가의 전하를 위한 핵형성 부위를 제공한다. 이어서, 1종 또는 수 종의 촉매 염 및 보다 많은 환원제가 첨가되어 최종 크기의 촉매 입자를 형성한다. 메탄올 양극의 경우, Pt-Ru 합금 촉매층을 형성하거나 또는 1:10 내지 10:1의 원자비를 갖는 Ru 상의 Pt 또는 Pt 상의 Ru의 2개의 연속층들을 형성하는 것이 바람직하다. Sn, Os, Ni와 같은 다른 원소가 촉매층에 첨가되어 연료 산화반응의 속도를 추가로 개선시킬 수 있다. 동일한 방식으로, Pt 또는, Co, Ni, Fe 또는 Ag와의 Pt 나노 크기 합금으로 이루어진 촉매 층들이 산소 음극용으로 제조될 수 있다.

본 발명은 또한 현행 기술의 나피온(등록상표) 기재 전해질 막 대신에 산 용액을 그의 전해질로서 갖는, W099/44245에 따른 PCM을 사용하는 수소/산소 연료 전지에 개선을 제공한다. 이 개선에 따라, 연료 전지 작동 동안 전해질 농도의 변화를 막기 위하여 새로운 통합 기체-산 용액 유동 시스템(도 2에 나타냄)이 디자인되었다. 이 시스템에서는, 일반적으로 한 세트의 유로가 연료 전지에 사용되는 것과는 대조적으로 두 세트의 통합 유로(100 및 110)가 전지 하우징 내에 조각되어 있다. 한 세트의 유로에서는, 반응 수소 기체가 흐르고, 제2 세트의 유로에서는, 산 수용액(즉, 전해질)이 순환된다. 통합 유동장 시스템에서의 전해질 압력은 반응 기체 압력과 동일하거나, 더 높거나 또는 더 낮을 수 있다. 반응 기체가 전해질의 유로 내로 침투하지 못하도록 하는 것이 바람직한 경우, 보다 높은 전해질 압력이 사용되게 된다. 반대로, 전해질이 기체 유로 내로 침투하지 못하도록 하는 것이 바람직한 경우, 보다 낮은 전해질 압력이 사용되게 된다. 2가지 효과가 모두 똑같이 바람직하지 않을 경우, 전해질 및 반응물 기체의 동일한 압력이 사용되게 된다.

연료 전지의 하우징에 통합 유동장 시스템을 제조할 때, 인접하는 전해질과 기체 유로 사이의 최대 허용되는 거리는 일반적으로 막 모관력의 배수이게 된다. 전해질 유로 대 기체 유로의 비는 일반적으로 개별 시스템 최적화에 의해 및 전해질을 공급할 필요 대 반응 기체를 공급할 필요를 비교하여 결정되게 된다.

도 2에서는 통합 유동 시스템이 개략적으로 나타나 있다. 유로(100)를 통해, 반응 기체, 즉 수소(1A에서의 입구 및 1B에서의 출구)가 흐르는 반면, 유로(110)를 통해서 전해질(2A에서의 입구 및 2B에서의 출구)이 순환된다. 도 2에 개략적으로 나타낸 유동 시스템에서는, 전해질 유로 대 기체 유로의 비가 1:20이고, 인접하는 전해질 유로 및 기체 유로 사이의 최대 거리는 8 mm이다.

본 발명의 통합 유동장 시스템이 양극면에 또는 음극면 상에 또는 2개의 면 모두에 형성될 수 있다.

통합 유동장 시스템은 또한 온도 조절 시스템의 일부분으로서, 또는 물 제거 시스템의 일부분으로서(온도

구배를 통한 수증기압의 조절에 의해) 사용될 수도 있다.

혼합형 전원

직접 메탄을 연료 전지(DMFC) 및 액체 공급 연료 전지(LFFC)는 저전원이다. 그러나, 휴대 전화, 컴퓨터 및 작은 전기 수송기관과 같은 장치는 짧은 시간 동안 높은 전력이 필요하다. 이들 및 유사한 분야의 경우, 본 발명에 따른 연료 전지를 작은 고전력 재충전가능한 배터리와 병용하여 필요할 때 높은 전력을 공급할 수 있다. 이러한 병용은 특히 작은 크로스오버 전류 때문에 현행 기술의 혼합형 전원에 비하여 유리하다. 오늘날 DC 대 DC 변환기는 0.7V에서부터 작동을 시작할 수 있다. 그 결과, DC 대 DC 변환기를 통해 2개 또는 3개와 같이 적은 수의 연료 전지들을(직렬 연결) 배터리와 병용할 수 있다. 크로스오버 전류 밀도가 충분히 작을 경우, 즉 15, 바람직하게는 5 mA/cm² 이하일 경우, 상기 혼합형 전원은 매우 자주 연료를 얻을 필요가 없다. 그러므로, 이 혼합형 전원은 바람직하게는 본 발명의 연료 전지와 같은 낮은 크로스오버 전류를 갖는 연료 전지를 갖는다. 연료 전지는 배터리를 충전시키고, 전력 요구량이 적은 반면, 고전력 배터리는 하중이 무겁다. 이렇게 필요한 연료 전지 수가 작은 것은 납작하고 얇은 연료 전지 시스템의 사용을 가능하게 한다.

예를 들면, 휴대 전화에 전력을 공급하기 위하여, 직렬로 연결된 2개의 얇은 메탄을 연료 전지, DC 대 DC 변환기 및 작은 고전력 리튬 이온 전지로 구성된 혼합형 전원을 사용할 수 있다.

물 메커니즘

양성자 전도성 막을 기재로 한 임의의 연료 전지에서, 양성자 전도성 막을 통해 가로지르는 양성자는 이들과 함께 양성자 당 약 3개의 물 분자를 운반한다. DMFC에서, 각 메탄을 분자의 경우 6개의 양성자가 막을 통해 이동한다. 이것은 산화된 각 메탄을 분자 당 18개의 물 분자가 양성자에 의해 운반됨을 의미한다.

이러한 현상은 상당한 물의 손실을 야기시킨다. 일반적으로, 물 손실을 최소화시키기 위하여, 연료 전지의 배기 가스로부터 물을 수집하여 재사용한다. 물 손실을 최소화시키는 새로운 방법이 여기서 제시된다. 음극 구획실 내에 과도한 압력의 인가는 메탄을 크로스오버의 감소를 야기시킨다는 것을 발견하였다. 즉 0.1 기압 초과 기체 압력은 크로스오버 전류의 약 10% 감소를 야기시킨다(예를 들면, 1M 메탄을 및 60 °C에서 70 mA/cm²로부터 63 mA/cm²까지 7 mA/cm²만큼 감소된다). 이것은 음극면으로부터 양극면으로의 연료 용액의 수압 스트림에 의해 설명된다. 물 메탄을 비가 약 53:1일 때, 이러한 효과에 의한 물의 역 스트림은 7 x 53 또는 371 mA/cm²와 또는 초·cm² 당 0.371 x 10³ 물의 물 플럭스와 동가이다. 이 효과는 양성자 전도성 막을 포함하는 임의의 연료 전지에서 물 반송 메커니즘으로 이용될 수 있다. 정상 상태에서, 양성자 전류는 외부 부하 전자 전류와 동일하고, 양성자에 의해 운반되는 물 플럭스는 3배 더 크다. 그 결과 100 mA/cm²의 부하량에서, 물 플럭스는 300 mA/cm²와 증가되고, 0.1 기압의 초과 압력은 물을 음극면으로부터 양극면으로 다시 되돌려 보내기에 충분할 수 있다. 물(또는 연료 용액) 레벨 센서가 물(또는 연료 용액) 탱크 중에 설치될 수 있고, 음극 구획실에서의 공기 또는 산소 압력은 이 물(또는 연료 용액) 레벨을 일정하게 유지하도록 조절되게 된다.

상기 장치는 본 발명자들에 의해 크로스오버 전류를 감소시키는 것으로 밝혀졌다. 그러므로, 본 발명에 의해 용액 레벨 센서 및 기체 압력 조절 유닛을 포함하는 장치가 제공되는데, 이 때 기체 압력 조절 유닛은 센서에 의해 감지되는 용액 레벨에 따라 기체 압력을 조절할 수 있다. 특히 본 발명은

- (a) 물 또는 연료 용액 탱크 중의 물 또는 연료 용액 레벨을 감지하는 단계, 및
- (b) 단계 (a)에서 감지된 물 또는 연료 용액의 레벨이 감소될 때 음극실 내의 공기 또는 산소 기체 압력을 증가하도록 조절하는 단계

를 포함하는, 양극과 이 양극에 연료를 제공하기 위한 수단이 있는 양극실, 음극과 이 음극에 주어진 압력의 산소를 제공하기 위한 수단이 있는 음극실, 물 또는 연료 용액용 탱크, 공기 또는 산소 기체 압력 조절 유닛, 상기 연료 탱크 중의 물 또는 연료 용액 레벨을 감지하기 위한 센서 및 상기 물 또는 연료의 레벨에 따라 상기 압력을 조절하기 위한 수단을 갖는 연료 전지 내의 크로스오버 전류 감소 방법을 제공한다.

무펌프식 DMFC

본 발명은 또한 그의 다른 면에 따라, 펌프를 갖지 않는 직접 산화 연료 전지를 제공한다. 본 발명의 이러한 면에 따라 더 이상 필요로 하지 않는, 현행 기술의 연료 전지의 펌프 및 밸브는 연료 저장조로부터 양극실로 연료를 전달하는데 사용된다. 이러한 전달은 현행 기술의 크로스오버 레벨이 큰 연료 저장조를 필요로 하는 정도이기 때문에(크로스오버시에 소비되는 많은 양의 연료 때문에) 필요하다. 따라서 본 발명은 예를 들면 하기 실시예 50에 예시되어 있는 바와 같은 양극의 뒷면에(PCM의 반대면) 연료 탱크가 직접 부착되어 있는 무펌프식 직접 산화 연료 전지를 제공한다. 상기 전지가 실제 사용되도록 하기 위해서는, 낮은 크로스오버 전류, 대표적으로는 15 mA/cm² 이하, 바람직하게는 5 mA/cm² 이하, 보다 바람직하게는 2 mA/cm² 이하를 가져야 한다. 그렇지 않으면, 연료 탱크는 실행가능하지 않을 정도로 커야 하거나 또는 전지의 수명이 손상할 수 없을 정도로 짧게 된다. 필요한 낮은 크로스오버 전류는 W089/44245에 기재되어 있는 종류의 PCM을 적용하거나 또는 상기 제시한 개선포를 적용함으로써 달성될 수 있다.

실온에서, 3% 메탄올과 함께 제공된 본 발명의 이러한 면에 따른 연료 전지 중에 측정된 크로스오버 전류 밀도는 5 mA/cm² 미만이었다. 25 cm² 전지는 300 내지 600 mA를 공급할 수 있고, 125 mA의 크로스오버(무부하 조건 하에서)를 가질 수 있다. 300 ml 산성 연료 용액 탱크가 상기 무펌프식 DMFC에 부착될 때, 이것은 (3% X 300 ml=) 9 gr 메탄올을 함유하고, 이것은 45 Ah를 생성시킬 수 있다. 이를 45Ah는 720 시간 동안 크로스오버에 의해 소비될 수 있다. 이들 조건 하에서, 메탄올 및 그램은 주 1회 연료 탱크에 첨가되어야 하고, 이것을 매우 편리한 전원으로 만든다.

대표적으로는 2개 또는 3개의 상기 전지가 DC 대 DC 변환기와 함께 사용되어 상기한 바와 같은 혼합형 전

원을 제공한다. 상기 혼합형 전원은 휴대 전화 및 다른 작은 가전기구용 배터리 충전기로서 편리하게 사용될 수 있다. 실제의 경우, PCM을 갖는 무펌프식 DOFC는 1.5 mA/cm^2 내지 15 mA/cm^2 의 크로스오버 전류 밀도를 갖는다. 연료 탱크 부피(ml 단위)와 전극 면적(cm^2 단위) 사이의 비는 바람직하게는 1:3 내지 1:2300이어야 한다.

배향 독립식 연료 전지

연료 전지를 휴대 전화와 같은 휴대용 장치에 사용할 때, 연료가 전지 배향과는 무관하게 연료 탱크로부터 전지에 도달하도록 배향 독립적으로 디자인되어야 한다. 따라서, 본 발명은 그의 한 면에 따라, 양극, 연료 유입구 및 기체 투과성 소수성 매트릭스로 패쇄되는 기체 유출구를 갖는 양극실, 음극 및 산소 유입구를 갖는 음극실, 양극과 음극 사이에 배치된 전해질 막 및 양극실에 연결된 연료 탱크를 갖고, 이때 상기 연료 탱크가 이동가능한 차단층에 의해 2개의 부분으로 나뉘어져서, 연료를 함유할 수 있는 상기 연료 탱크의 제1 부분이 양극실에 연결되어 있고, 상기 연료 탱크의 제2 부분은 폐쇄가능한 기체 유입구를 가지며, 상기 차단층은 연료 전지 배향과는 무관하게 연료 탱크로부터 양극실로 연료를 보낼 수 있는 것인, 배향 독립식 직접 산화 연료 전지를 제공한다.

일반적으로, 연료 탱크의 상기 제2 부분은 기체가 차단층을 밀어서 연료 탱크로부터 연료를 양극실 내로 보낼 수 있도록 대기압보다 더 높은 압력의 기체로 가득 채워진다. 별법으로는, 연료 탱크의 제2 부분은, 기체 유입구를 통해 양극실에서 연료의 산화로부터 방출되는 CO_2 로 채워지는 작동시까지는 대기압 공기만으로 가득 채워진다.

상기 배향 독립식 연료 전지는 또한 펌프가 없고 단지 작은 수의 밸브들만을 필요로 한다.

본 발명을 하기 비제한적인 실시예에서 보다 상세하게 추가로 설명하고자 한다.

실시예

실시예 1

a) 제1 연료 전지 구성물

연료 전지 하우징을 글로베타크 인크.(Globetech Inc.)로부터 구입한 합성 그라파이트 플레이트로부터 제조하여, 여기에 유동장을 조각하였다.

토레이 티엠 페이퍼(Toray TM paper)로부터 상업적으로 입수할 수 있는 탄소 섬유 시트 상에 도포된 백금-루테튬 잉크를 사용하여 양극을 형성하였다. 다음과 같이 몇 가지 타입의 잉크를 제조하였다:

1. 볼칸(Vulcan) XC-72 상의 60% Pt:Ru(OI-테크 인트(E-Tek Inc.)로부터 구입) 600 mg, 키나르(Kynar) 2801 PVDF 60 mg, 프로필렌 카보네이트(PC) 0.26 ml 및 시클로헥탄논 약 1.5 ml를 혼합하여 타입 A를 제조하였다.

2. 20% Pt/10% Ru/볼칸 XC-72(일렉트로렐, 인크.(ElectroChem. Inc.)로부터 구입) 600 mg, 키나르 2801 PVDF 60 mg, 프로필렌 카보네이트(PC) 0.38 ml 및 시클로헥탄논 약 1.5 ml를 혼합하여 타입 B를 제조하였다.

3. 20% Pt/10% Ru/볼칸 XC-72(일렉트로렐, 인크.로부터 구입) 600 mg, 키나르 2801 PVDF 60 mg, 에어로실(Aerosil) 130(데구싸 마제(Degussa AG)로부터 구입) 60 mg, 프로필렌 카보네이트(PC) 0.42 ml 및 시클로헥탄논 약 1.5 ml를 혼합하여 타입 C를 제조하였다.

잉크를 방 동안 자기적으로 교반시킨 다음, 토레이 TM 종이 상에 페인트 브러쉬로 3-4 층을 페인팅하였다.

테플론화 토레이(등록상표) 종이 상에 Pt 잉크를 페인팅하여 음극을 형성시켰다. 볼칸 XC-72 상의 80% 백금(OI-테크 인트로부터 구입) 600 mg, 키나르 2801 PVDF 60 mg, 프로필렌 카보네이트(PC) 0.17 ml 및 시클로헥탄논 약 1.5 ml를 혼합하여 잉크를 제조하였다.

분말화 키나르 PVDF 2801-00 14.67 g 및 고표면적 16 nm 입자 크기 미산화규소 >99.8%(데구싸) 12.88g를 프로필렌 카보네이트(PC) 21 ml 및 시클로헥탄논 150 ml와 혼합하여 PCM을 제조하였다. 정성 혼합물 부분을 얻어, K 조절 코터(R K Print, 코트 인스트루먼츠(Coat Instruments)) 상에 붓고 독터 블레이드 방법에 의해 필름을 제조하였다. 필름을 실온에서 수 시간 동안 건조되도록 하여 탄성의 강한 투명 필름을 얻었다.

이중 종류된 물을 사용하여 필름을 세척하여 PC를 제거하였다. 세척 후, 촉매층(전극에 따라, Pt:Ru 또는 Pt)을 막의 바깥쪽 면에 페인팅하였다. 이 단계 후에, 필름을 30 중량% H_2SO_4 중에, 60 °C에서는 1.5 시간 동안 또는 실온에서는 방동안 침지시켰다. 냉각 후 필름을 토레이 종이를 사이에 위치시키고, 폴리 프로필렌 실링을 삽입시키고 전지를 조립하였다. 이렇게 얻어진 6 cm^2 전지의 임피던스를 AC 임피던스 분광학 솔라트론(Solartron) 모델 SF 1260를 사용하여 측정하였더니 0.1 오옴($25 \pm 3^\circ\text{C}$ 에서)보다 작은 것으로 밝혀졌다.

2개의 토레이 TM 종이 사이에 샌드위치되고 적절한 촉매로 코팅된 PCM을 70 내지 130 °C에서 열간 압축시켜 다른 전지들을 제조하였다.

연료 전지 작동 동안에 산 및 0.4-2 몰/리터 메탄올을 함유하는 수용액을 1 내지 20 ml/분의 상이한 유속으로 양극을 지나도록(연동 펌프 타입을 사용하여) 순환시켰다. 도 3은 상이한 메탄올 농도에 대한 분극 곡선을 나타낸다.

하기 산 및 산 농도를 시험하였다: 1-3 몰/리터 H_2SO_4 , 1:3-1:6 몰비 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}:\text{H}_2\text{O}$ 및 40%(w/w) 수성 PWA(

즉, $H_2PW_{12}O_{40}$) 용액. 도 4는 각각 1. 3M H_2SO_4 + 1M 메탄올 및 2. 1:6(v/v) $CF_3SO_3H:H_2O$ + 2M 메탄올을 함유하는 2개의 산성 수용액에 대한 분극 곡선을 나타낸다.

동일한 방식으로 추가의 연료 전지를 만들어 다른 연료, 예를 들면 포름알데히드, 포름산, 메틸포르메이트, 에틸포르메이트, 옥살산, 글리세롤, 에틸렌 글리콜 및 디메틸옥살레이트를 시험하였다.

b) 제2 연료 전지 구성물

양극 토레이 TM 종이 의 양면 및 양극면 유동장을 Pt:Ru 잉크로 페인팅하여 제2 전지 구성물을 제조하였다. 이러한 변형은 평방 cm 당의 촉매 함량을 증가시키기 위하여 행하였다.

실시예 2

크로스오버를 2개의 시험 방법으로 측정하였다:

1. 양극에 산소 대신 질소 및 음극에 3M H_2SO_4 중의 메탄올을 사용하는 것을 제외하고는 연료 전지의 정규 구성을 사용하였다. 측정된 전류(IV에서)는 음극으로부터 양극면으로 PCM을 통해 침투된 메탄올의 산화 생성물이다.

2. 2개의 전극 모두를 Pt:Ru 잉크로 페인팅하는 것을 제외하고는 상기 방법 1에서와 동일하게 크로스오버 전류를 1에서와 동일한 방식으로 계산하였다.

크로스오버 전류를 표 1에 요약한다. 1 몰/리터 메탄올의 크로스오버를 50, 65 및 75 °C에서 측정하였다.

[표 1]

상기한 온도 및 시험 방법(H_2O 중의 1M 메탄올 및 3M 황산), 및 70 °C에서 열간 압축된 24% PVDF, 16% SiO_2 (w/w)를 갖는 PCM에서의 크로스오버 전류 밀도. PCM 두께는 300 마이크로미터였고, 이것은 60% 다공질이었다.

온도[°C]	시험 방법 1		시험 방법 2	
	전류 밀도[mA/cm ²]	전지 전압[V]	전류 밀도[mA/cm ²]	전지 전압[V]
50	26	1	13	1
65			18.5	1
75			31.8	1

제2 전지 구성(유동장 상에 Pt:Ru 잉크를 가짐)의 경우에 측정된 크로스오버 전류(IV에서)는 65°C에서 1 몰/리터 메탄올의 경우에 25.5 mA/cm²이었고, 65°C에서 2 몰/리터 메탄올의 경우에 58.3 mA/cm²이었다.

0.1 M 옥살산에 대한 크로스오버 전류 밀도를 방법 1에 따라 65 °C에서 측정하였더니 0.3 mA/cm²인 것으로 밝혀졌다. 0.1M 디메틸 옥살레이트에 대한 크로스오버 전류 밀도를 방법 1에 따라 65 °C에서 측정하였더니 6 mA/cm²인 것으로 밝혀졌다.

PCM을 통한 메탄올의 크로스오버를 감소시키기 위하여, PCM을 70 내지 130 °C의 상이한 온도에서 열간 압축시켰다. 열간 압축은 약 40 대기압에서 30-250초 동안 수압 프레스 중에서 행하였다. 도 6에서 볼 수 있는 바와 같이, 콰타크롬 (Quantachrome) NOVA 2200 표면적 분석기로 측정된 기공 크기 분포는 열간 압축시에 상당히 변화되었다. 압축되지 않은 PCM의 경우 시험한 재료의 상당한 부피가 3 nm 미만의 기공 크기를 가진 반면에, 열간 압축을 행한 PCM의 경우, 시험한 재료의 상당한 부피가 1.5 nm 미만의 기공 크기를 가졌다. 이들 나노크기 기공은 산에 대한 양호한 보유능을 갖고, 메탄올 크로스오버를 감소시키기 에 충분할 정도로 작다.

크로스오버에 미치는 첨가제들의 영향을 표 2에 및 도 5에 제공된 분극 곡선에 나타낸다. 사용된 PCM은 70 °C에서 열간 압축된 24%(V/V) PVDF, 16% SiO_2 , 60% 3M 황산과 첨가된 금속 황산염으로 이루어졌다. PCM 두께는 300 마이크로미터였다.

[표 2]

메탄올 크로스오버 전류에 미치는 첨가제의 영향, 1M 메탄올, 65 °C

첨가제	염 농도[M]	크로스오버 전류 밀도 [mA/cm ²]
$MgSO_4$	2	10
$ZnSO_4$	1	20.8
$ZnSO_4$	2	11.2
$Al_2(SO_4)_3$	0.5	13.5
대조용	0	25.5

실시예 3

성능을 개선시키기 위하여, 탄소 지지된 촉매 대신에 순수한 금속 촉매를 사용하여 다른 메탄올 연료 전지를 제조하였다. 음극 촉매 잉크를 하기 방법으로 제조하였다: 나노 분말 Pt(Pt 블랙, 존슨 매테이(Johnson Matthey)로부터 구입), 테플론(등록상표) 에멀전 및 나피온(등록상표) 5% 용액을 하기 중량비로 합하였다: 60% Pt, 25% 테플론 에멀전 및 15% 나피온. 먼저 Pt 분말 및 테플론 에멀전을 15분 동안 초음파로 혼합하였다. 2 초음파 기간 후에, 얻어진 잉크를 자기 교반기 상에 적어도 하룻밤 동안 두었다.

양극 촉매 잉크를 하기 방법으로 제조하였다: Pt:Ru 나노 분말(Pt:Ru 블랙 50% 존슨 매테이로부터 구입) 및 PVDF를 하기 중량비로 합하였다: 91% 촉매 분말 및 9% PVDF. 프로필렌 카보네이트를 촉매 부피의 30-70%와 동일한 양으로 첨가한 다음 시클로펜타논을 첨가하고, 얻어진 잉크를 적어도 하룻밤 동안 교반하였다.

전극의 제조: 음극 촉매 잉크를 테플론화 토레이(등록상표) 탄소 섬유 종이 상에 도포하여 4 mg Pt/cm²를 형성하였다. 잉크(페이스트 형태)를 여러층으로 도포하는데, 각 층이 약 1 시간 동안 건조되도록 한 후에 다음 층을 도포하였다. 원하는 촉매량이 얻어질 때까지 이 작업을 반복하였다. 동일한 방식으로, 양극 촉매 잉크를 테플론화되지 않은 토레이(등록상표) 탄소 섬유 종이 상에 5-10 mg 촉매/cm²이 얻어질 때까지 도포하였다. 2개의 전극을 모두 3M 황산으로 세척한 다음 물로 세척하였다.

음극을 85 내지 130 °C의 온도에서 10-70 Kg/cm²의 압력 하에 PCM의 한 면에 100-300 μm의 두께로 열간 압축시켰다. 양극을 음극과 평행하게 PCM의 다른 면 상에 위치시키고 완전한 전지를 조립하였다.

도 7은 하기 조건 하에서 이러한 종류의 연료 전지에 대한 3개의 연속적인 분극 곡선을 예시한다: 1M MeOH 및 3M H₂SO₄의 용액을 9 ml/분의 속도로 양극을 통해 순환시켰다. 산소를 대기압에 대하여 0.25 기압의 압력에서 음극을 지나 순환시켰다. 300 미크론 두께 PCM은 SiO₂의 16% (V/V) 나노크기 분말, 24% PVDF 및 1.5 nm 대표적인 직경을 갖는 60% 기공 부피로 이루어진다. 전지는 0.4V에서 100 시간 이상의 안정한 작동을 입증하였다. 100 시간의 작동 후에, 전류 변화는 3% 미만이었다.

다른 음극 잉크를 사용하는 것을 제외하고는 상기한 바와 동일한 방법에 따라 다른 전지를 구성하였다. 이 음극 잉크는 0-5 중량% 나노크기 SiO₂, 20-40% 테플론 및 40-80% 나노크기 Pt 분말로 이루어졌다. 도 10은 3M 황산 중의 1M MeOH의 용액으로 작동하는 이들 전지의 분극 곡선을 예시한다.

산소 대신 질소를 음극 구획실 내로 공급하고, 양극 구획실 내로 유기 연료-산 용액을 공급함으로써 몇 개의 온도에서 연료 크로스오버의 측정을 행하였다. 전지 전압을 역으로 하였더니: 연료 전극에서 수소가 방출된 반면에, 음극면으로 크로스오버된 연료가 산화되었다. IV에서 흐르는 전류는 연료 산화에 대한 한계 전류인 것으로 밝혀졌다.

실시예 4: H₂O₂ 연료 전지

본 발명자들은 그래파이트 하우징에 통합 유동장 시스템을 조각하였다. 이 시스템은 도 2에 개략적으로 예시된다. 이 시스템에서, 전해질 유로 대 기체 유로의 비는 1:20이고, 인접하는 전해질 유로를 사이의 최대 거리는 8 mm이다. 본 발명자들은 양극면에 통합 유동장 시스템을 갖는 연료 전지 시스템을 제조하였다. 이어서 본 발명자들은 연료 전지를 전해질 순환 시스템과 병용된 기체 제공 시스템에 부착시켰다. 통합 유동장 시스템에서의 수소 및 전해질 압력이 동일하도록 하는 방식으로 이 시스템을 구성하였다. 기체/전해질 제공 시스템을 도 8에 개략적으로 나타낸다.

도 8은 하우징(210), 양극(220), 음극(230) 및 고체 PCM(240)을 갖는 H₂O₂ 연료 전지(200)를 예시한다. 수소 기체 제공 시스템(250)은 수소를 연료 전지에 제공한다. 산소 제공 시스템(260)은 압력의 평형을 달성하기 위하여 직접적으로(도 8에 나열된 바와 같이) 또는 전해질 탱크(270)를 통해 산소를 공급한다. 전지는 산소 퍼머지 시스템(280), 전해질 펌프(290) 및 수소 퍼머지 시스템(300)을 추가로 포함한다. 본 발명자가 사용한 펌프는 연동 펌프이었고, 전해질은 1.5M 황산이었다.

도 9는 1 PSI(대기압에 비하여) 수소 및 산소 압력에서, 실온(약 25°C)에서 이 연료 전지에 대한 분극 곡선을 나타낸다. 전해질은 9 ml/분으로 순환되었다.

실시예 5

낮은 연료 크로스오버는 본 발명의 연료 전지를 일차 배터리 대신 사용할 수 있게 한다. 이 경우, 연료-산 용액은 순환되지 않고, 다공질 탄소 매트릭스 중의 양극면(구획실)에 저장된다. 이 연료 전지가 사용되지 않을 때 예를 들면, 접촉 테이프에 의해 공기 유입 포트를 폐쇄시킬 수 있다.

도 11은 0.6 mm 두께 하스텔로이(Hastelloy) C-276(등록상표) 단판(300), 한 면 상에서는 공기 유동장으로서 사용되고 제2 면 상에서는 연료 용액용 저장 전지로 사용되는 다공질 부직 탄소 펠트(또는 매트릭스) RVC 1000(등록상표)[카본 로레인(Carbone Lorraine)](310), 지지층으로서의 토레이(등록상표) 종이(320) 및 테플론화 토레이(등록상표) 종이(325), PCM(330), 공기 유입 포트(340), 연료 용액 충전 포트(350), 테플론(등록상표) 밀폐 고리(360), 전체 조립체를 보유하고 실링시키기 위한 수축가능한 판(37)으로 이루어진 플라스틱 엔벨로프(envelope)를 갖는 이러한 종류의 연료 전지를 개략적으로 예시한다. PCM의 음극면 상에, 5 mg 나노크기 Pt 촉매(존슨 매테이로부터 구입)를 실시예 3에 설명한 방법을 따라 토레이(등록상표) 테플론화 토레이 종이(325) 상에 도포시켜 촉매층(380)을 형성시키는 한편, 양극면 상에서는, 5 mg 나노크기 Pt-Ru 1:1(원자비) 촉매(존슨 매테이)를 실시예 3에 설명한 방법을 따라 토레이(등록상표)

종이(320) 상에 도포시켜 촉매층(390)을 형성시켰다. 2개의 토레이 종이(촉매의 도포 후)를 모두 100 °C에서 40 kg/cm²의 압력 하에 200초 동안 PCM에 열간 압축시켰다. 전지 조립 후, 1M H₂SO₄ 및 0.5M 메탄올을 함유하는 용액을 연료 충전 포트(350)(접착 테이프로 폐쇄됨)를 통해 삽입시키고, 전지를 방전시켰다. 전지의 개회로 전압은 0.5V이었고 수 분 동안 1 mA/cm²를 전달하였다.

다른 실험에서는, 양극의 뒷면에 위치한 두께 4 mm의 연료 탱크 및 10% 실리카, 30% PVDF 및 나머지는 공극으로 충전되고, 나중에 3M H₂SO₄로 충전되는 PCM을 갖는 전지를 조립하였다. 전지 조립 후 3M H₂SO₄ 및 1M 메탄올을 함유하는 용액을 연료 충전 포트(350)(접착 테이프로 폐쇄됨)를 통해 삽입시키고, 전지를 방전시켰다. 전지의 개회로 전압은 0.65V이었고 수 시간 동안 1 mA/cm²를 전달하였다. 크로소오버 전류 밀도는 2 mA/cm²이었다. 이러한 낮은 크로소오버 값은 현행 기술의 전지의 경우에 가능한 3% 내지 6%와 비교하여, 1% 내지 40%의 농도를 갖는 연료 용액의 사용을 가능하게 한다.

실시예 6: 배향 독립식 DFC

도 13은 본 발명의 몇 가지 면을 사용할 수 있게 하는 배향 독립식 직접 산화 연료 전지 시스템을 예시한다. 시스템(1000)은 양극(1112), 연료 유입구(1114) 및 기체 유출구(1116)를 갖는 양극실(1110), 음극(1122) 및 공기 유입 홀(1124)을 갖는 음극실(1120), 양극(1112)과 음극(1122) 사이에 배치된, 바람직하게는 W099/44245에 따른 전해질 막(1200), 및 (액체) 파이프 라인(1160) 및 밸브(1162)를 통해 양극실(1110)에 연결된, 바람직하게는 일회용인 연료 탱크(1300)를 갖는 연료 전지(1100)를 포함한다. 연료 탱크(1300)는 이동가능한 차단층(1310)에 의해 2개의 부분, 즉 연료(순수물 또는 용액)를 함유하고 양극실(1120)에 연결된 제1 부분(1312), 및 기체가 이를 통해 제2 부분(1314)로 들어와서 1 기압 이상의 기체 압력을 생성시키는 기체 유입구(1316)를 임의적으로 갖는 제2 부분(1314)으로 나뉘어진다. 별법으로는, 기체 압력은 제2 부분(1314)에 영구적으로 저장된 압축 기체에 의해 제공된다. 차단층(1310)은 당 업계에 공지된 임의의 종류의 것, 예를 들면 피스톤 또는 블래더(bladder)일 수 있다. 이것은 연료 전지 시스템(1000)의 배향과는 무관하게 파이프라인(1160) 및 밸브(1162)를 통해 연료 탱크(1300)로부터 양극실(1110)로 연료를 보낼 수 있다. 기체 유출구(1116)는 기체 투과성 소수성 클로저(closure)(나타나 있지 않음)로 폐쇄된다. 양극실(1110) 및 임의적으로 연료 탱크(1300)에는 추가로 연료 농도 센서(1111 및 임의적으로는 1320)가 구비된다. 연료 농도 센서(1111 및 1320)는 조절기(2000)에 연결되고, 이것은 소정의 값 이하의 연료 농도에 따라 파이프라인(1160) 및 밸브(1162)를 통해 연료 탱크(1300)로부터 양극실(1110)로 연료를 흘러보내도록 명령할 수 있다. 이러한 경우, 일반적으로 개방되어 O₂가 대기 중으로 달아날 수 있도록 하는 밸브(1319)가 닫혀져야 한다.

DC 대 DC 변환기(1600)를 연료 전지(1100)에 및 가능하게는 연료 전지(1100) 및 DC 대 DC 변환기(1600)와 적절로 연결된 1개 이상의 다른 연료 전지(나타나 있지 않음)에 연결시킨다. 따라서, 시스템은 실제로 배터리(1700)와 같은 배터리를 충전시킬 수 있거나 또는 휴대용 가전기구(1800)에 전력을 공급할 수 있는, 본 발명에 따른 혼합형 전원이다.

도 13의 실시태양에서, 연료 탱크(1314)의 제2 부분은, 기체 유입구(1316)를 통해 양극실에서 연료의 산화로부터 방출되는 CO₂로 채워지는 작동시까지 대기압으로만 채워진다. CO₂를 양극실(1110)로부터 파이프라인(1150) 및 밸브(1318)에 의해 연료 탱크(1114)의 제2 부분으로 가져간다.

도 13의 배향 독립식 연료 전지는 바람직하게는 구성이 연료 탱크(1300)의 것과 유사한 (바람직하게는 일회용) 물 탱크(1500)가 추가로 구비된다. 물 탱크는 증발에 기인한 물 손실이 시스템으로의 물의 첨가를 필요로 하는 건조 및 고온 환경에서만, 또는 순수한 연료(및 연료 용액이 아닌)가 사용될 때에만 실제로 필요하다. 그렇지 않을 경우, 연료 탱크는 증발에 기인한 물 손실 및 전기화학적 반응 모두에 대하여 충분한 물을 함유한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. 양극과 이 양극에 연료를 제공하기 위한 수단을 포함하는 양극면, 음극과 이 음극에 산소를 제공하기 위한 수단을 포함하는 음극면, 및 상기 음극과 양극 사이에 배치된 고체 전해질 막을 포함하며, 이 때 상기 고체 전해질 막은

(i) 양호한 산 흡수능을 갖고, 나노크기 입자를 포함하는 전기 비전도성 무기 분말 5 내지 60 부피%, 바람직하게는 8 내지 30 부피%,

(ii) 산 또는 수성 산 용액 10 내지 90 부피%, 바람직하게는 30 내지 80 부피%, 및

(iii) 상기 산, 산소 및 상기 연료와 화학적으로 혼합성인 중합체 결합제 5 내지 50 부피%, 바람직하게는 12 내지 40 부피%

를 포함하는 것인, 직경이 30 nm보다 작은 기공을 갖는 양성자 전도성 막인 연료 전지.

청구항 2. 제1항에 있어서, 상기 양성자 전도성 막 중의 중합체 결합제가 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리(비닐리덴플루오라이드)헥사플루오로프로필렌, 폴리(테트라플루오로에틸렌), 폴리(메틸에타크릴레이드), 폴리술폰아미드, 폴리(아크릴아미드), 폴리(비닐클로라이드), 아크릴로니트릴, 폴리(비닐플루오라이드), 펄(Kel) F(등록상표) 및 이들의 임의의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 연료 전지.

청구항 3. 제1 또는 2항에 있어서, 상기 양성자 전도성 막 중의 무기 분말이 SiO₂, ZrO₂, B₂O₃, TiO₂, Al₂O₃, 및 Ti, Al, B 및 Zr의 수산화물 및 옥시-수산화물, 및 이들의 임의의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 연료 전지.

청구항 4. 제1 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 양성자 전도성 막 중의 산이 알킬 술폰산, 아릴 술폰산, 폴리플루오로올레핀 술폰산, 퍼플루오로올레핀 술폰산, 폴리플루오로아릴 술폰산, 예를 들면 폴리플루오로벤젠, 폴리플루오로톨루엔 또는 폴리플루오로스티렌 술폰산, 퍼플루오로아릴 술폰산, 예를 들면 퍼플루오로벤젠, 퍼플루오로톨루엔 또는 퍼플루오로스티렌 황산, 수소 또는 불소 원자의 최대 50%가 염소 원자로 치환된 유사산, $CF_3(CF_2)_nSO_3H$, $HQ_3S(CF_2CH_2)_nSO_3H$, $CF_3(CF_2CH_2)_nSO_3H$, $HQ_3S(CF_2)_nSO_3H$ (여기서, n은 0 내지 9, 바람직하게는 0 내지 5의 값을 갖는 정수임), 나피온(Nafion)(등록상표) 이오노머, 황산, 술폰산, 인산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 연료 전지.

청구항 5. 제1 내지 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 양성자 전도성 막이 3 nm보다 작은 대표적인 기공 직경을 갖는 연료 전지.

청구항 6. 제5항에 있어서, 상기 양성자 전도성 막이 1.5 nm보다 작은 대표적인 기공 직경을 갖는 연료 전지.

청구항 7. 제1항에 있어서, 상기 양성자 전도성 막이 그의 기공 중에 수화된 실리카 또는 규산의 나노 입자를 추가로 포함하는 연료 전지.

청구항 8. 제1 내지 7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 양성자 전도성 막이 그의 기공 중에 폴리히드로 산을 추가로 포함하는 연료 전지.

청구항 9. 제8항에 있어서, 상기 폴리히드로산이 $H_4PW_{12}O_{40}$ 및 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 로부터 선택되는 연료 전지.

청구항 10. 제1 내지 9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수성 산 용액이 $ZnSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $MgSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$, $MnSO_4$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 및 Cs_2SO_4 로부터 선택되는 염 (여기서, 염 대 산의 몰 비는 1:10 내지 10:1임), 또는 $H_4PW_{12}O_{40} \cdot 40H_2O$ 및 $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ 로부터 선택되는 폴리히드로산을 추가로 포함하며, 단 상기 염 또는 폴리히드로산이 상기 연료 전지의 작동 동안에 고체의 침전을 유발시키지 않는 연료 전지.

청구항 11. 제1 내지 10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 양성자 전도성 막이 기공 크기를 감소시키기 위하여 그의 제조 동안에 열간 압축되는 연료 전지.

청구항 12. 제1 내지 11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 양극, 음극 및 양성자 전도성 막이 약 70 °C 내지 130 °C의 온도 및 10 내지 70 kg/cm²의 압력에서 열간 압축되어 단일 구조 유닛을 형성하는 연료 전지.

청구항 13. 제1 내지 8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 양성자 전도성 막 중의 산이 직접적으로 또는 $-(CH_2)_n-$, $-(CF_2)_m-$, $-(CF_2CH_2)_n-$ (여기서, n은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5의 정수이고, m은 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 3의 정수임), 퍼플루오로아릴, 폴리플루오로아릴, 퍼플루오로스티렌, 폴리플루오로스티렌, 및 수소 또는 불소 원자의 최대 50%가 염소 원자로 치환된 유사 세그먼트로부터 선택되는 유기 세그먼트 R를 통해 상기 양성자 전도성 막 중에 포함된 무기 분말에 화학적으로 결합된 술폰산인 연료 전지.

청구항 14. 제1 내지 12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 연료가 수소이고, 두 세트의 통합 유로가 하우징의 음극면 또는 하우징의 양극면에 조각되어 있고, 한 세트의 유로에서는 반응 기체가 흐르고, 나머지 유로에서는 전해질이 순환되는 연료 전지.

청구항 15. 제14항에 있어서, 상기 전해질 유로 대 기체 유로의 비가 1:5 내지 1:10이고, 인접하는 전해 질과 기체 유로 사이의 거리가 약 4 내지 약 20 mm인 연료 전지.

청구항 16. 연료가 수용액 형태이고, 연료 전지의 양극면에 저장되는, 제1 내지 13항 중 어느 한 항 기 재의 연료 전지를 포함하는 일차 배터리.

청구항 17. 제16항에 있어서, 상기 연료를 양극에 공급하기 위한 수단 및 산소를 음극에 공급하기 위한 수단이 클로저 수단을 포함하는 일차 배터리.

청구항 18. 나노크기 무기 분말의 표면 상에 핵형성 부위로 사용되는 최대 1의 촉매 단일층을 형성시키는 단계, 상기 제1 단일층의 상부에 1개 이상의 추가의 촉매층들을 형성시키는 단계 및 이어서 얻어진 입 자들을 탄소 지지층 및(또는) 양성자 전도성 막에 결합시키는 단계를 포함하는, 연료 전지에 사용하기 위 한 촉매층의 제조 방법.

청구항 19. 제18항에 있어서, 상기 촉매가 Pt 또는 최대 90%의 비 귀금속을 갖는 Pt 기재 합금의 나노 입자를 포함하는 방법.

청구항 20. 제19항에 있어서, 상기 비 귀금속이 Co, Ni, Fe, Ag 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 방 법.

청구항 21. 제18항에 있어서, 상기 나노크기 무기 분말이 나노크기 SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Ag 또는 니켈 기 재 합금인 방법.

청구항 22. 제1 내지 17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매층이 제18 내지 21항 중 어느 한 항 기재 의 방법에 의해 제조된 연료 전지.

청구항 23. 제21항에 있어서, 상기 촉매층이 약 1 단일층 내지 약 20 단일층의 두께를 갖는 연료 전지.

청구항 24. 제1 내지 13, 16 내지 23항 중 어느 한 항 기재의 액체 공급 연료 전지, DC 대 DC 변환기 및 재충전가능한 배터리를 포함하는 혼합형 전원.

청구항 25. 15 mA/cm², 바람직하게는 5 mA/cm² 이하의 크로스오버 전류 밀도를 갖는 액체 공급 연료 전

지, DC 대 DC 변환기 및 재충전가능한 배터리를 포함하는 혼합형 전원.

청구항 26. 제24 또는 25항에 있어서, 제1항 기재의 연료 전지, DC 대 DC 변환기 및 재충전가능한 배터리를 포함하는 혼합형 전원.

청구항 27. 제24 내지 26항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 연료 전지 중의 전지 수가 2 또는 3이고, 상기 재충전가능한 배터리가 리튬 이온 배터리인 혼합형 전원.

청구항 28. 제1 내지 13, 또는 16 내지 27항 중 어느 한 항에 있어서, 연료 전지의 작동 동안에 생성된 CO₂가 양극 구획실 중에 또는 연료 탱크 중에 놓여진 기체 투과성 소수성 매트릭스를 통해 방출되는 연료 전지.

청구항 29. 물 또는 연료 용액 레벨 센서 및 음극 구획실 중에 놓여진 공기 또는 산소 압력 조절 유닛을 포함하는, 연료 전지 내에서 음극면으로부터 양극면으로의 물 반송류를 조절하기 위한 장치.

청구항 30. 양극과 이 양극에 연료를 제공하기 위한 연료 탱크가 있는 양극실, 음극과 이 음극에 주어진 압력의 산소를 제공하기 위한 수단이 있는 음극실, 상기 음극과 상기 양극 사이에 배치된 고체 전해질 막, 물 또는 연료 용액용 탱크, 공기 또는 산소 압력 조절 유닛, 상기 연료 탱크 중의 연료 용액 레벨을 감지하기 위한 센서 및 상기 물 또는 연료의 레벨에 따라 상기 압력을 조절하기 위한 수단을 갖는 연료 전지.

청구항 31. 제30항에 있어서, 제1항에 정의된 바와 같은 상기 고체 전해질 막을 갖는 연료 전지.

청구항 32. (a) 물 또는 연료 탱크 중의 물 또는 연료 레벨을 감지하는 단계, 및

(b) 단계 (a)에서 감지된 물 또는 연료 용액의 레벨이 감소할 때 음극실 내의 공기 또는 산소 기체 압력을 증가하도록 조절하는 단계

를 포함하는, 양극과 이 양극에 연료를 제공하기 위한 연료 탱크가 있는 양극실, 음극과 이 음극에 주어진 압력의 산소를 제공하기 위한 수단이 있는 음극실, 상기 음극과 상기 양극 사이에 배치된 고체 전해질 막, 물 또는 연료 용액용 탱크, 공기 또는 산소 압력 조절 유닛, 상기 연료 탱크 중의 연료 용액 레벨을 감지하기 위한 센서 및 상기 물 또는 연료의 레벨에 따라 상기 압력을 조절하기 위한 수단을 갖는 연료 전지 내의 크로스오버 전류 감소 방법.

청구항 33. 연료 용액 탱크가 직접 양극실에 부착되어 있고, 연료 농도가 1% 내지 40% (w/w)이며, 탱크 부피(ml 단위)와 전극 면적(cm² 단위) 사이의 비가 3:1 내지 30:1인, 낮은 크로스오버 전류 밀도를 갖는 무펌프식 직접 산화 연료 전지.

청구항 34. 제33항에 있어서, 상기 낮은 크로스오버 전류 밀도가 15 mA/cm² 이하인 무펌프식 직접 산화 연료 전지.

청구항 35. 제34항에 있어서, 상기 낮은 크로스오버 전류 밀도가 5 mA/cm² 이하인 무펌프식 직접 산화 연료 전지.

청구항 36. 제33 내지 35항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 내지 13항 중 어느 한 항 기재의 양성자 전도성 막을 갖는 무펌프식 직접 산화 연료 전지.

청구항 37. (a) 양극, 연료 유입구 및 기체 유출구를 갖는 양극실,

(b) 음극 및 산소 또는 공기 유입구를 갖는 음극실,

(c) 양극과 음극 사이에 배치된 전해질 막, 및

(d) 양극실에 연결된 연료 탱크

를 가지며,

이 때 i) 상기 연료 탱크는 이동가능한 차단층에 의해 2개의 부분으로 나뉘어져서, 연료 또는 연료 용액을 함유할 수 있는 상기 연료 탱크의 제1 부분이 양극실에 연결되어 있고, 상기 연료 탱크의 제2 부분은 대기압보다 큰 압력을 갖는 기체를 보유하거나 또는 폐쇄가능한 기체 유입구를 가지고,

ii) 상기 기체 유출구가 기체 투과성 소수성 매트릭스로 폐쇄되고, 상기 차단층은 연료 전지 배향과는 무관하게 연료 또는 연료 용액을 연료 탱크로부터 양극실로 보낼 수 있는 것인, 배향 독립식 직접 산화 연료 전지 시스템.

청구항 38. 제37항에 있어서, 상기 연료 탱크의 제2 부분이 대기압 이상의 압력을 갖는 기체로 채워진 배향 독립식 직접 산화 연료 전지 시스템.

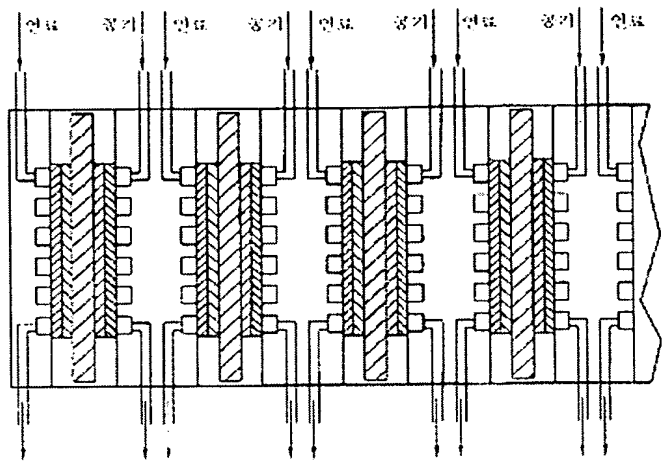
청구항 39. 제36 또는 37항에 있어서, 상기 연료 탱크의 제2 부분이 양극실에서 방출되는 CO₂를 공급받을 수 있는 배향 독립식 직접 산화 연료 전지 시스템.

청구항 40. 제36 내지 39항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이동가능한 차단층이 피스톤인 배향 독립식 직접 산화 연료 전지 시스템.

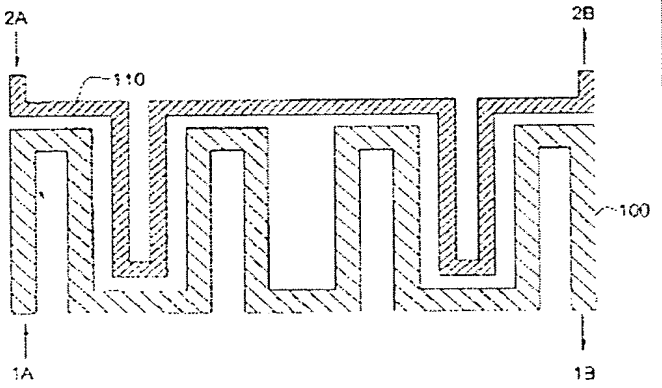
청구항 41. 제36 내지 39항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이동가능한 차단층이 블래더의 일부인 배향 독립식 직접 산화 연료 전지 시스템.

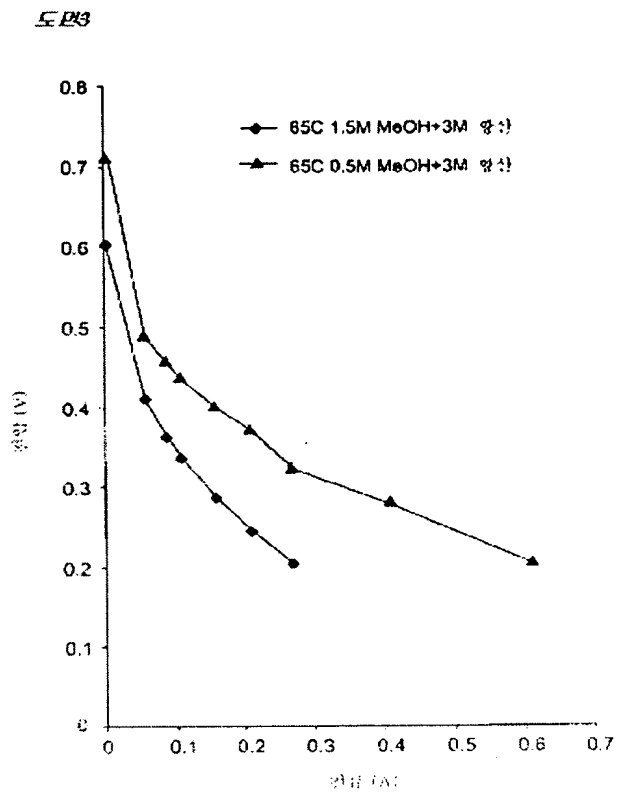
도면

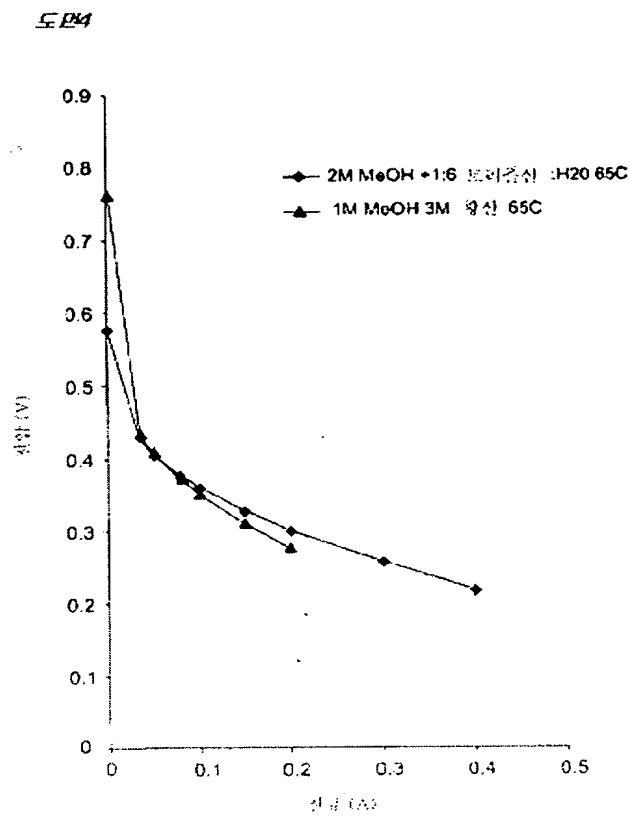
도면1

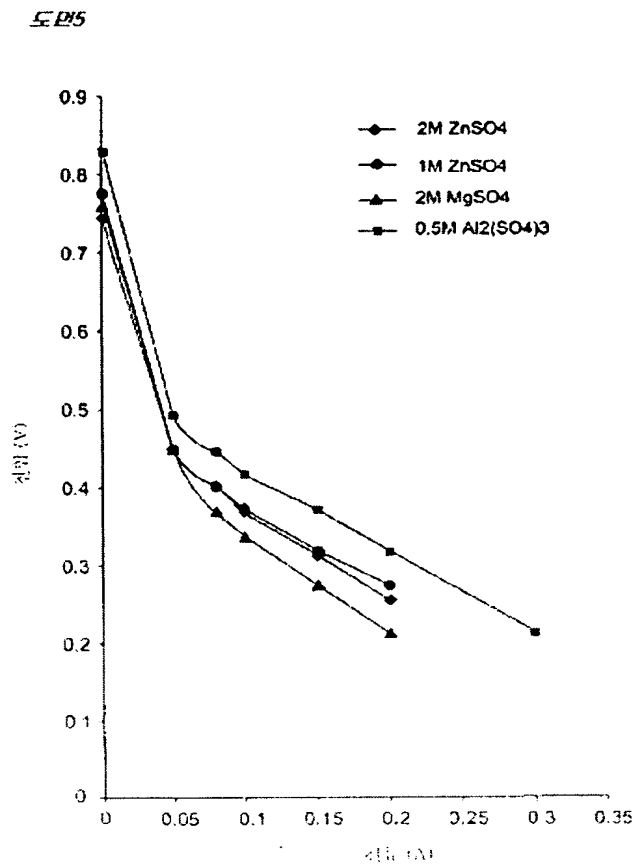


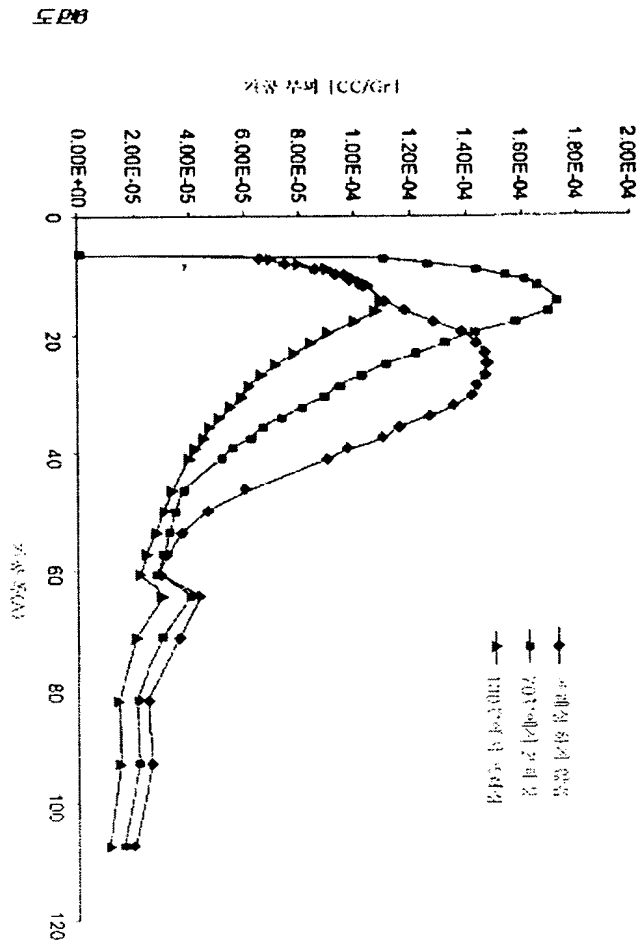
도면2

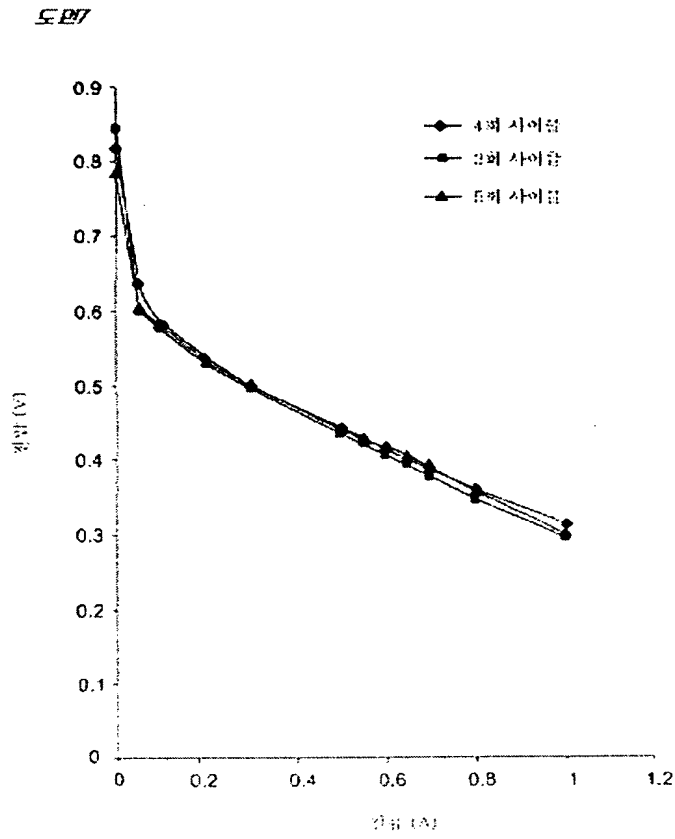


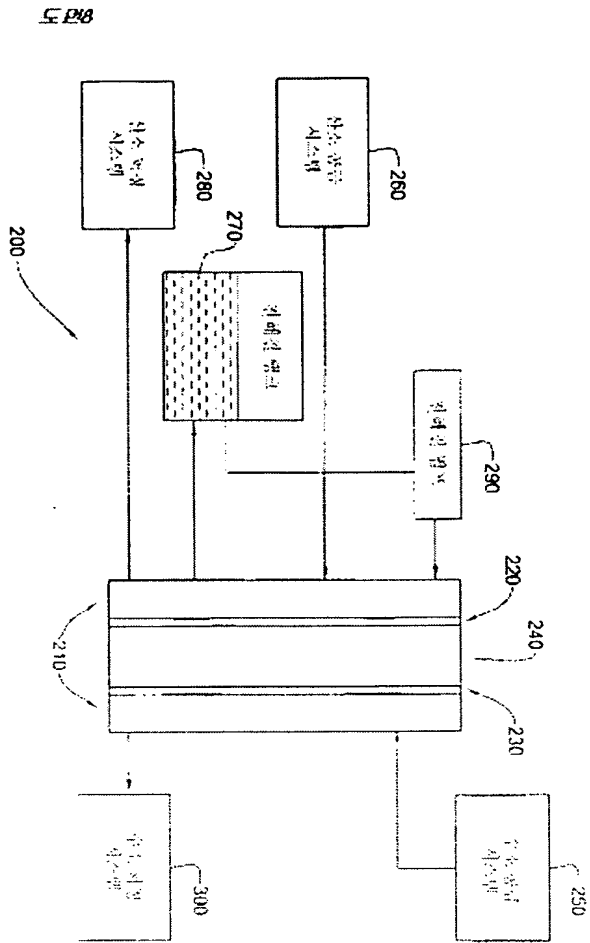


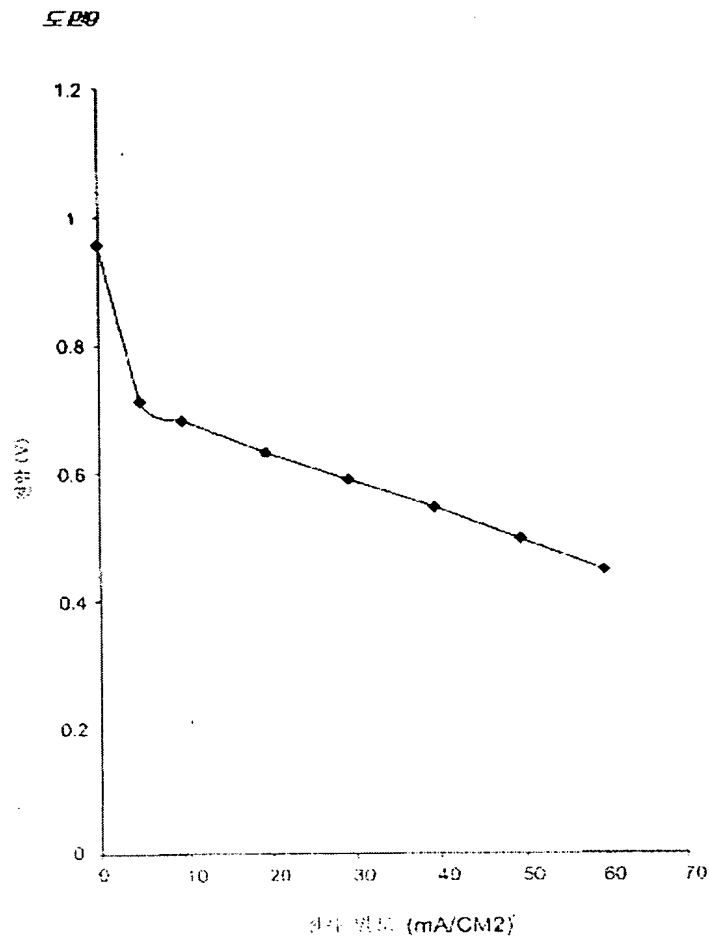




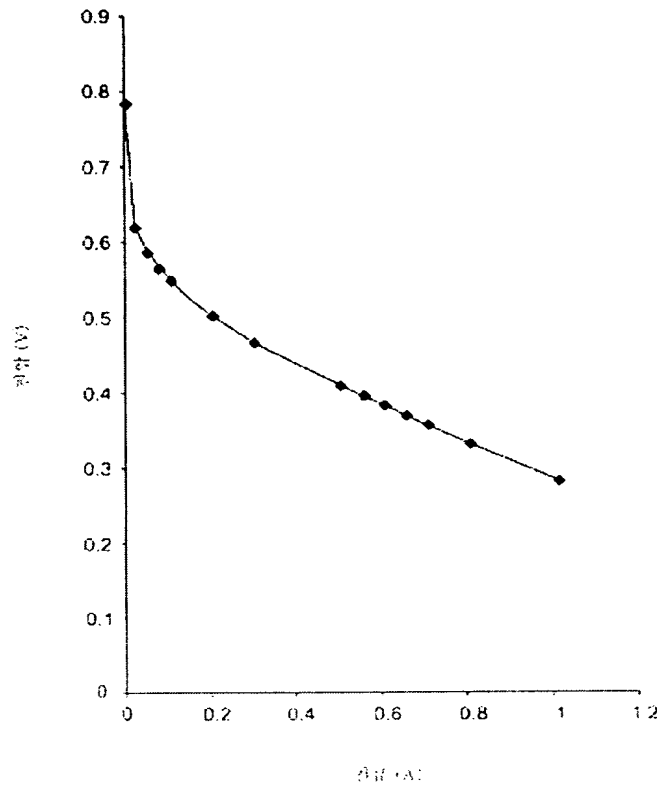




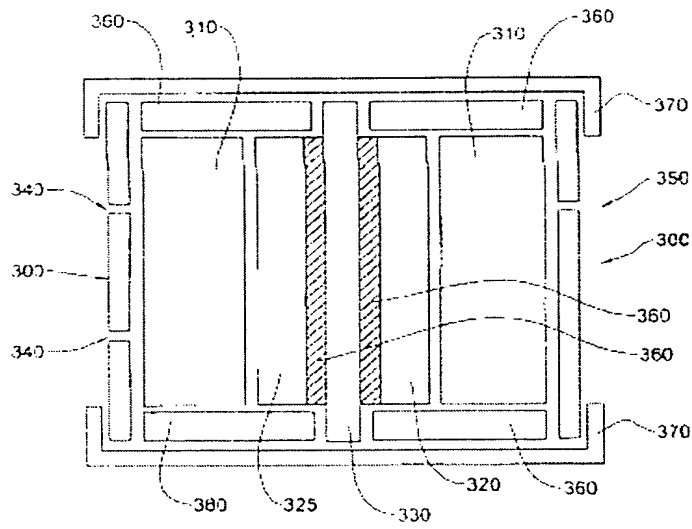


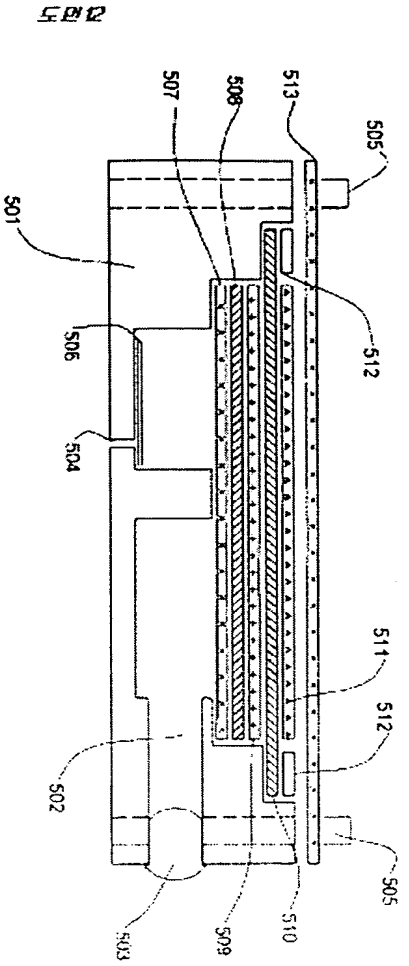


도 10

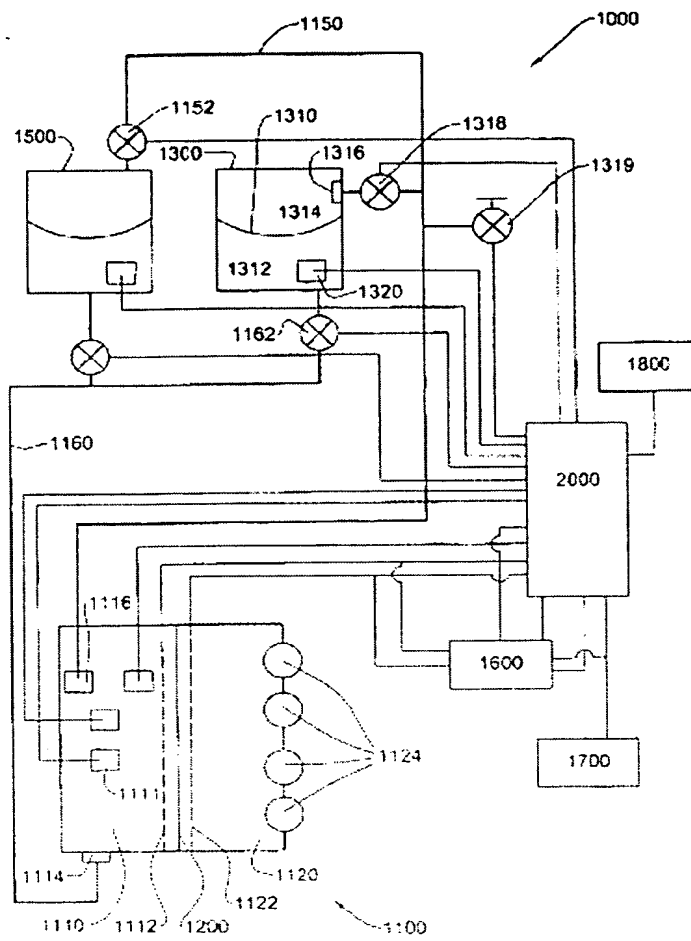


도 11





EP 13



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.